

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006160

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-103294
Filing date: 31 March 2004 (31.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 3 1 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 0 3 2 9 4

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 1 0 3 2 9 4

出 願 人
Applicant(s): 三菱樹脂株式会社

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 160201
【提出日】 平成16年 3月31日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B32B 27/32
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内
 【氏名】 谷口 浩一郎
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂株式会社 長浜工場内
 【氏名】 山田 剛幹
【特許出願人】
 【識別番号】 000006172
 【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100072084
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 竹内 三郎
 【電話番号】 03-3506-8001
【選任した代理人】
 【識別番号】 100110962
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 市澤 道夫
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033215
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0107787

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

環状オレフィン系樹脂 90～50質量％とポリエチレン系樹脂（A）10～50質量％との混合樹脂組成物からなる表裏層と、環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる中間層とを有する積層フィルムであって、80℃温水中10秒浸漬したときの熱収縮率が少なくとも一方向において20％以上であることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

【請求項 2】

ポリエチレン系樹脂（A）の示差走査熱量計（DSC）にて測定される結晶融解ピーク温度（ T_m ）が90～125℃であることを特徴とする請求項1記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

【請求項 3】

中間層の樹脂組成物が、環状オレフィン系樹脂 95～50質量％とポリエチレン系樹脂（B）5～50質量％との混合樹脂組成物であることを特徴とする請求項1記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

【請求項 4】

ポリエチレン系樹脂（B）の結晶融解ピーク温度（ T_m ）が125℃を超えて140℃以下であることを特徴とする請求項3記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

【請求項 5】

比重が1.00未満であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムに関し、さらに詳細には、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、再生添加性に優れた熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムに関する。

【背景技術】

【0002】

ジュース等の飲料水は、瓶あるいはペットボトルといった容器に充填されて販売される。その際、他商品との差異化や商品の視認性向上のために、容器外側に、印刷が施された熱収縮性ラベルを装着する場合が多い。このラベルの材質としてはポリスチレン系、ポリエステル系、ポリ塩化ビニル系、ポリオレフィン系等の材料が使用されている。

【0003】

近年、ペットボトルに被覆するラベル用途では、生産性の向上の為、ボトルへのラベル被覆工程に於いて低温、短時間で高度な収縮仕上がり外観が得られることが要求されている。また、同時に、自然収縮率の小さいフィルムも要求されている。この自然収縮とは、室温下や夏場の保管倉庫内において徐々に収縮がおこる現象で、フィルム寸法が変化したり、ロール巻きにした状態では、変形などにより包装時や二次加工時にトラブルが生じる場合がある。

【0004】

さらに、リサイクルのために使用後回収したペットボトルからフレークやペレットに再生されることが多くなってきている。この工程の概略を以下に説明する。回収されたペットボトル（通常、ポリエチレン製等のキャップや熱収縮性ラベルが付いている状態にある）は、人手、重量分離機、X線検査等によって、ガラス瓶、缶、塩ビボトル等他の容器から選別される。次いで、ペットボトルは数mm～十数mm角程度に粉砕され、比重分離機によって、比重が1未満の熱収縮性ラベル粉砕体やキャップが除去される。更に、風力分離機によって、比重が1以上の熱収縮性ラベル粉砕体が除去される。こうして得たペットボトル粉砕体から、再生ペットフレーク又はペレットが得られる。

【0005】

前記した比重分離機とは、粉砕体を水中に入れ、水に浮くもの（比重が1未満の熱収縮性ラベルやキャップ）と水に沈むもの（比重が1以上の熱収縮性ラベルやペットボトル粉砕体）とを分離する装置であり、また、風力分離機とは、粉砕体を払って、下から風を当て熱収縮性ラベル粉砕体を吹き飛ばす装置である。一般に、比重分離機の方が風力分離機よりも単位時間当たりの処理能力が大きいため、比重が1.00未満の熱収縮性ラベルが要望されている。

【0006】

この比重が1.00未満の熱収縮性フィルムとしては、ポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂等のポリオレフィン系樹脂による延伸フィルムが挙げられる。しかしながら、これらのフィルムは、フィルムの腰（常温での剛性）や低温（70～90℃程度）収縮性の不足、あるいは、自然収縮率が大きいの、収縮仕上がり性が良くないなどの問題点を有していた。

【0007】

これらの問題点を改善したものとして、例えば特許文献1では、密度が0.94 g/cm³未満のポリオレフィン系樹脂からなる層と環状オレフィン系樹脂70～90質量%と結晶性ポリオレフィン系樹脂30～10質量%との組成物からなる層を有する積層体を延伸した熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムが開示されている。

【0008】

しかしながら、このフィルムでは、比重を1.00未満にすること（以下、「低比重化」と称する）や自然収縮率の低減、良好な収縮仕上がり性は達成されているものの、フィ

フィルム全体としての腰（常温での剛性）が低いため、ペットボトルなどの容器に製袋したフィルムをラベリングマシン等で被せる際に、斜めに被ったり、フィルムの腰折れなどで歩留まりが低下しやすいなどの問題点があった。

【０００９】

また、特許文献２では、環状オレフィン系樹脂からなる表裏層とポリエチレン系共重合樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる中間層を有する熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが開示されている。

【００１０】

しかしながら、このフィルムでは、低比重化は達成されているものの、フィルム全体としての腰（常温での剛性）が低く、また、表裏層の環状オレフィン系樹脂が、耐油性に劣るため、人がフィルムの表面を手で触った後、指紋等の油脂成分が付着した状態で熱収縮をさせると、その油脂付着部分に白化や微細なクラックが生じる現象（以下、「指紋白化」と称する）が発生し、商品価値を低下させるなどの問題点があった。

【００１１】

さらに、特許文献３では、環状オレフィン系樹脂１００質量部に直鎖状低密度ポリエチレン樹脂を６０～１５０質量部を混合した樹脂組成物を主成分とする表裏層と、プロピレン- α -オレフィンランダム共重合体を主成分とする中間層とを有する熱収縮性ポリオレフィン系フィルムが開示されている。

【００１２】

しかしながら、このフィルムでは、耐指紋白化性は改良されているものの、表裏層の環状オレフィン系樹脂及び／または直鎖状低密度ポリエチレン樹脂と中間層のプロピレン- α -オレフィンランダム共重合体との相溶性が劣るため、フィルムの耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂を添加（以下、「再生添加」と称する）した際に、フィルム全体の透明性が低下しやすいことや表裏層と中間層の層間接着強度が不十分な場合があるなどの問題点があった。

【００１３】

【特許文献１】特開２０００－２０９５１号公報

【特許文献２】特開２００１－３１５２６０号公報

【特許文献３】特開２００２－２３４１１５号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１４】

本発明の目的は、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、再生添加性に優れた熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１５】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂の混合樹脂組成物からなる表裏層と環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる中間層とを有する熱収縮性積層フィルムが上記課題を解消できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１６】

すなわち、本発明は、環状オレフィン系樹脂９０～５０質量％とポリエチレン系樹脂（Ａ）１０～５０質量％との混合樹脂組成物からなる表裏層と環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる中間層とを有する積層フィルムであって、８０℃温水中１０秒浸漬したときの熱収縮率が少なくとも一方向において２０％以上であることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを提案するものである。

上記の環状オレフィン系樹脂は、特に限定するものではないが、エチレンと環状オレフィンとのランダム共重合体、環状オレフィン開環（共）重合体、環状オレフィン開環（共）重合体の水素化物、及びこれらの（共）重合体のグラフト変性物よりなる群から選ばれ

る少なくとも一種の環状オレフィン系樹脂であるのが好ましい。

また、ポリエチレン系樹脂（Ａ）は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて測定される結晶融解ピーク温度（ T_m ）が $90\sim 125^{\circ}\text{C}$ を示すものが好ましく、また、その密度が $0.890\sim 0.940\text{ g/cm}^3$ であるものが好ましい。但しこれらに制限するものではない。

他方、中間層の環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物には、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂（Ｂ）との混合樹脂組成物を用いることができ、例えば、環状オレフィン系樹脂 $95\sim 50$ 質量％とポリエチレン系樹脂（Ｂ） $5\sim 50$ 質量％との混合樹脂組成物を用いることができる。この際、ポリエチレン系樹脂（Ｂ）は、上記ポリエチレン系樹脂（Ａ）よりも結晶融解ピーク温度（ T_m ）が高いものが好ましく、具体的にはポリエチレン系樹脂（Ｂ）の結晶融解ピーク温度（ T_m ）は 125°C を超えて 140°C 以下であるのが好ましい。また、上記ポリエチレン系樹脂（Ａ）よりも密度が高いものが好ましく、具体的にはポリエチレン系樹脂（Ｂ）の密度は、 $0.935\sim 0.970\text{ g/cm}^3$ であるものが好ましい。但しこれらに制限するものではない。

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの比重は、 1.00 未満であるのが好ましい。

本発明において「主成分とする」とは、その成分が組成物中で 50 質量％、特に 70 質量％以上を占める成分を意味する。

なお、本発明における数値範囲の上限値及び下限値は、本発明が特定する数値範囲から僅かに外れる場合であっても、当該数値範囲内と同様の作用効果を備えている限り本発明の均等範囲に含める意を包含するものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムによれば、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮などに優れているため、ペットボトルのラベル用途などに好適に用いることができる。また、表裏層及び中間層が環状オレフィン系樹脂及び／又はポリエチレン系樹脂から構成されているため再生添加性にも優れている。

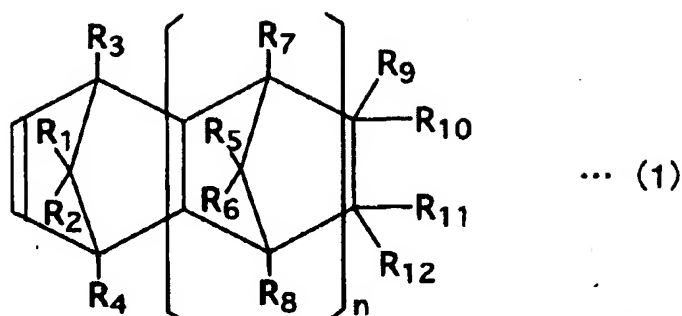
【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂（Ａ）との混合樹脂組成物からなる表裏層と、環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる中間層とを有する積層フィルムである。

【0019】



(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は水素原子または炭化水素基であって、それぞれ同一であっても異なってもよい。
 n は0または正の整数である。)

【0020】

まず、本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂について説明する。

環状オレフィン系樹脂の結合形態は、エチレンと上記一般式(1)で表される環状オレフィンとのランダム共重合体、環状オレフィン開環(共)重合体、環状オレフィン開環(共)重合体の水素化物、及びこれらの(共)重合体のグラフト変性物などが挙げられる。エチレンと上記一般式(1)で表される環状オレフィンとのランダム共重合体の場合には、エチレン以外の α -オレフィンを含むものや、第3成分としてブタジエン、イソプレンなどを含有するものであってもよい。

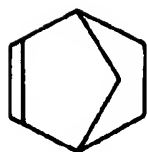
【0021】

ここで、上記一般式(1)で表される環状オレフィンの例としては、下記式(2)のビシクロヘプト-2-エン(2-ノルボルネン)及びその誘導体、例えばノルボルネン、6-メチルノルボルネン、6-エチルノルボルネン、6-n-ブチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネンなどを挙げることができる。

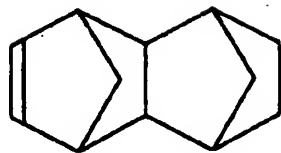
【0022】

また、下記式(3)のテトラシクロ-3-ドデセン及びその誘導体としては、例えば8-メチルテトラシクロ-3-ドデセン、8-エチルテトラシクロ-3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシクロ-3-ドデセン、2,10-ジメチルテトラシクロ-3-ドデセン、5,10-ジメチルテトラシクロ-3-ドデセンなどを挙げるすることができる。

【0023】



... (2)



... (3)

【0024】

上記した環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィンの種類とその含有量により各種のガラス転移温度を有するものがあり、具体的には、日本ゼオン（株）製の商品名「Z E O N O R」、三井化学（株）製の商品名「アベル」、T i c o n a 社製の商品名「T o p a s」等を例示することができる。

【0025】

なお、環状オレフィン系樹脂は、例えば、特開昭 6 0 - 1 6 8 7 0 8 号公報、特開昭 6 1 - 1 2 0 8 1 6 号公報、特開昭 6 1 - 1 1 5 9 1 2 号公報、特開昭 6 1 - 1 1 5 9 1 6 号公報、特開昭 6 1 - 2 7 1 3 0 8 号公報、特開昭 6 1 - 2 7 2 2 1 6 号公報、特開昭 6 2 - 2 5 2 4 0 6 号公報、特開昭 6 2 - 2 5 2 4 0 7 号公報などに記載されている公知の方法に準じて製造することができる。

【0026】

さらに、環状オレフィン系樹脂としては、上記のようなエチレンと環状オレフィン系ランダム共重合体、環状オレフィン開環（共）重合体あるいは環状オレフィン開環（共）重合体の水添物を、例えば無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、（メタ）アクリル酸等の不飽和カルボン酸あるいはその無水物等の変性剤で変性したグラフト重合体も使用することができる。これらの変性剤は単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0027】

また、環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、50～140℃であることが好ましく、より好ましくは55～130℃、特に好ましくは60～110℃である。ここで、ガラス転移温度（ T_g ）が50℃以上であれば、自然収縮が大き過ぎることがなく寸法安定性が良好なフィルムとなりやすく、実用上好ましい。一方、140℃以下であれば、必要に応じて可塑剤等を添加することによって実用温度域（70～90℃程度）の熱収縮率を十分に得ることができ、好ましい。

【0028】

なお、本発明において使用するガラス転移温度（ T_g ）は、次のようにして求めた値である。すなわち、粘弾性スペクトロメーター D V A - 2 0 0（アイティ計測（株）製）を用い、振動周波数 1 0 H z、ひずみ 0.1%、昇温速度 3℃/分で測定し、得られたデータから損失弾性率（ E'' ）のピーク値を求め、その時の温度をガラス転移温度（ T_g ）とした。

また、本発明で好適に用いられる環状オレフィン系樹脂は、非晶性または低結晶性であり、X線回折法によって測定される結晶化度が、通常20%以下であり、好ましくは10%以下、さらに好ましくは2%以下のものである。

さらに、この環状オレフィン樹脂は、135℃のデカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.01~20dl/gであり、好ましくは0.03~10dl/gであり、さらに好ましくは0.05~5dl/gであり、そのメルトフローレート(MFR)は、特に限定されるものではないが、通常、MFR(JIS K7210、温度:190℃、荷重:21.18N)が0.2~10g/10min、より好ましくは0.5~5g/10minであるものが用いられる。

【0029】

以上説明した環状オレフィン系樹脂は、一種のみを単独、又は2種以上を混合して使用してもよい。さらに、表裏層と中間層に用いる環状オレフィン系樹脂は、同一の樹脂を用いても、異なる樹脂を用いてもかまわない。特に、表裏層と中間層に用いる環状オレフィン系樹脂のガラス転移温度(T_g)に差異があるもの、具体的には3~20℃程度、特に5~15℃程度の T_g 差があるものが好ましい。例えば、中間層に低 T_g の環状オレフィン系樹脂、表裏層に高 T_g の環状オレフィン系樹脂を用いた場合、あるいは、その逆の場合には、収縮挙動が緩やかにできるなどの効果が得られるため好ましい。

【0030】

次に、本発明に用いられるポリエチレン系樹脂(A)について説明する。

ポリエチレン系樹脂(A)としては、示差走査熱量計(DSC)にて測定される結晶融解ピーク温度(T_m)が90~125℃、好ましくは95~120℃のポリエチレン系樹脂が好適に用いられる。

【0031】

ここで、結晶融解ピーク温度(T_m)が90℃以上であれば、フィルム表面の耐熱性が十分に維持され、ボトル装着ライン上やホット飲料販売での高温保温時において、フィルム同士がブロッキングするなどの問題を生じ難いから好ましい。一方、125℃以下であれば、延伸時に環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(A)との弾性率差が主な原因となってフィルム表面に凹凸が発生したり、透明性が低下する、いわゆる外部ヘーズなどの問題が生じ難いため好ましい。

【0032】

また、上記したポリエチレン系樹脂(A)の密度は、0.890~0.940g/cm³であることが好ましい。ここで、密度が0.890g/cm³以上であれば、フィルム表面の耐熱性が維持され、ボトル装着ライン上やホット飲料販売での高温保温時において、フィルム同士がブロッキングするなどの問題が生じ難く、好ましい。一方、0.940g/cm³以下であれば、延伸時に環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(A)との弾性率差が主な原因となってフィルム表面に凹凸が発生したり、透明性が低下する(いわゆる外部ヘーズ)、さらには、フィルム全体の低比重化が困難になるなどの問題が発生し難く、好ましい。これらの観点から、ポリエチレン系樹脂(A)の密度は、0.900~0.925g/cm³であることがより好ましい。

【0033】

本発明に用いられるポリエチレン系樹脂(A)のメルトフローレート(MFR)は、特に制限されるものではないが、通常、MFR(JIS K7210、温度:190℃、荷重:21.18N)が、1.0~15g/10min、より好ましくは1.5~10g/10minであるものが用いられる。ここで、MFRは、用いる環状オレフィン系樹脂との混練分散性や成形加工性などを考慮して選択すればよいが、良好な透明性や混練分散性を得るためには、溶融混練時の粘度が用いる環状オレフィン系樹脂と近いものを選択することが好ましい。

【0034】

上記ポリエチレン系樹脂(A)の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラール・ナッタ型触媒に代表さ

れるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法等、また、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法等が挙げられる。

【0035】

上記ポリエチレン系樹脂(A)は、通常、低密度ポリエチレン樹脂(LDPE)や直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(LLDPE)と呼ばれるものであり、本発明においては、延伸性や透明性などの点から、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂が好適に用いられる。

【0036】

ここで、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂は、エチレンと炭素数3～20、好ましくは4～12の α -オレフィンとの共重合体であり、 α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等が例示される。共重合する α -オレフィンは1種のみを単独でまたは2種以上を組み合わせ用いてもかまわない。

【0037】

以上説明したポリエチレン系樹脂(A)は、一種のみを単独、又は2種以上を混合して使用してもよい。なお、本発明において、ポリエチレン系樹脂を2種以上を混合して使用した場合などで複数の結晶融解ピーク温度(T_m)を有する時は、最も高い温度の結晶融解ピーク温度とする。

【0038】

次に、本発明に用いられる表裏層の樹脂組成物は、前記した環状オレフィン系樹脂90～50質量%とポリエチレン系樹脂(A)10～50質量%との混合樹脂組成物であることが重要である。

【0039】

ここで、ポリエチレン系樹脂(A)の含有量が10質量%以上であれば、熱収縮時に生じる指紋白化現象を抑制する効果が顕著であり、しかも、フィルム全体の比重を1.00未満にすることが容易であり、好ましい。一方、50質量%以下であれば、透明性に優れ、自然収縮率の小さなフィルムを得易く、しかも、該フィルムに印刷を施す際のインキ密着性が良好になるという点で好ましい。これらのことから本発明に用いられる表裏層の樹脂組成物は、前記した環状オレフィン系樹脂80～60質量%とポリエチレン系樹脂(A)20～40質量%との混合樹脂組成物であることがより好ましい。

【0040】

次に、本発明に用いられる中間層の樹脂組成物は、前記した環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物であるが、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂(B)との混合樹脂組成物を用いることも出来る。

【0041】

本発明に用いる環状オレフィン系樹脂のうち、環状オレフィン開環(共)重合体や環状オレフィン開環(共)重合体の水素化物、具体的には、日本ゼオン(株)製の商品名「Z E O N O R」などは、単独で機械的強度、特に耐衝撃性に優れるため中間層に単独で使用する事が可能となる。また、エチレンと環状オレフィンとのランダム共重合体、具体的には、三井化学(株)製の商品名「アベル」やT i c o n a社製の商品名「T o p a s」などは、単独で機械的強度、特に耐衝撃性が不十分となりやすく、本発明においては、ポリエチレン系樹脂(B)を混合して用いることが好ましい。

【0042】

本発明に用いられる中間層の樹脂組成物は、環状オレフィン系樹脂単体の場合には、透明性や自然収縮などに優れるフィルムが得られるが、フィルムの低比重化には困難な場合が多い。そこで、ポリエチレン系樹脂(B)を混合することで、フィルム全体の低比重化や耐衝撃性の向上、耐溶剤性の向上、経済性の向上などの効果が得られる。

【0043】

次に、本発明に用いられるポリエチレン系樹脂(B)について説明する。ポリエチレン

系樹脂（Ｂ）としては、示差走査熱量計（ＤＳＣ）にて測定される結晶融解ピーク温度（ T_m ）が $125\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $130\sim 140^{\circ}\text{C}$ の高密度ポリエチレン系樹脂（ＨＤＰＥ）が好適に用いられる。

【００４４】

ここで、結晶融解ピーク温度（ T_m ）が 125°C 以上であれば、腰（常温での剛性）の強いフィルムとすることができ、しかも環状オレフィン系樹脂との屈折率差が小さく内部ヘーズが小さくなるため透明性も良好に維持できる点で好ましい。一方、 140°C 以下であれば、低温での延伸性を良好に維持することができ実用温度域（ $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 程度）の熱収縮率を十分に得ることができ点で好ましい。

【００４５】

また、上記したポリエチレン系樹脂（Ｂ）の密度は、 $0.935\sim 0.970\text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。ここで、密度が 0.935 g/cm^3 以上であれば、腰（常温での剛性）の強いフィルムを得ることができ、しかも環状オレフィン系樹脂との屈折率差が小さく内部ヘーズが小さくなるため透明性を良好にすることができ点で好ましい。一方、 0.970 g/cm^3 以下であれば、低温での延伸性が維持され実用温度域（ $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 程度）の熱収縮率を十分に得られる点で好ましい。これらのことから、ポリエチレン系樹脂（Ｂ）の密度は、 $0.940\sim 0.965\text{ g/cm}^3$ であることがより好ましい。

【００４６】

本発明に用いられるポリエチレン系樹脂（Ｂ）のメルトフローレート（ＭＦＲ）は、特に制限されるものではないが、ＭＦＲ（ＪＩＳ Ｋ７２１０、温度： 190°C 、荷重： 21.18 N ）が、 $1.0\sim 15\text{ g/10min}$ 、より好ましくは $1.5\sim 10\text{ g/10min}$ であるものが用いられる。ここで、ＭＦＲは、用いる環状オレフィン系樹脂との混練分散性や成形加工性を考慮して選択すればよいが、良好な透明性や混練分散性を得るためには、溶融混練時の粘度が用いる環状オレフィン系樹脂と近いものを選択することが好ましい。

【００４７】

上記ポリエチレン系樹脂（Ｂ）の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法、例えばチーグラ－・ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた重合法等が挙げられる。

【００４８】

以上説明したポリエチレン系樹脂（Ｂ）は、一種のみを単独、又は２種以上を混合して使用してもよい。なお、本発明において、ポリエチレン系樹脂を２種以上を混合して使用した場合の結晶融解ピーク温度（ T_m ）は、最も高い温度の結晶融解ピーク温度とする。

【００４９】

上述したように、本発明に用いられる中間層の樹脂組成物は、環状オレフィン系樹脂単独で用いることが可能であるが、フィルム全体の低比重化を重視し、環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂（Ｂ）との混合樹脂組成物とする場合には、前記した環状オレフィン系樹脂 $95\sim 50$ 質量％とポリエチレン系樹脂（Ｂ） $5\sim 50$ 質量％との混合樹脂組成物とすることが好ましい。

【００５０】

ここでポリエチレン系樹脂（Ｂ）の含有量が５質量％以上であれば、フィルムの低比重化や耐衝撃性および経済性を向上させる効果を十分得ることができ。一方、 50 質量％以下であれば、透明性に優れ、自然収縮率の小さなフィルムを得易く、しかも、低温での延伸性を維持することができて実用温度域（ $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 程度）の熱収縮率を十分に得ることができ点で好ましい。これらのことから、本発明に用いられる中間層の樹脂組成物を環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂（Ｂ）との混合樹脂組成物とした場合には、環状オレフィン系樹脂 $75\sim 50$ 質量％とポリエチレン系樹脂（Ｂ） $25\sim 50$ 質量％との混合樹脂組成物であることがより好ましい。

【００５１】

さらに、上記した表裏層及び／又は中間層には、必要に応じて、炭化水素樹脂類を添加しても良い。ここで、表裏層に炭化水素樹脂類を添加することにより、フィルム表面の光沢度や収縮特性が向上するという効果が得られ、また、中間層に添加することにより、延伸性や収縮特性の向上が期待できる。

【0052】

上記した炭化水素樹脂類のうち、石油樹脂としては、シクロペンタジエンまたはその二量体からの脂環式石油樹脂やC9成分からの芳香族石油樹脂があり、テルペン樹脂としてはβ-ピネンからのテルペン樹脂やテルペン-フェノール樹脂が、また、ロジン系樹脂としては、ガムロジン、ウッドロジン等のロジン樹脂、グリセリンやペンタエリスリトール等で変性したエステル化ロジン樹脂等が例示できる。該炭化水素樹脂類は、ポリオレフィン系樹脂等に混合した場合に比較的良好な相溶性を示すことが知られているが、色調、熱安定性及び、相溶性から水素添加誘導体を用いることが好ましい。

【0053】

具体的には、三井化学（株）の商品名「ハイレッツ」、「ペトロジン」、荒川化学工業（株）の商品名「アルコン」、ヤスハラケミカル（株）の商品名「クリアロン」、出光石油化学（株）の商品名「アイマープ」、トーネックス（株）の商品名「エスコレッツ」等の市販品を用いることができる。

【0054】

炭化水素樹脂類は、主に分子量に応じて種々の軟化温度を有するものがあるが、本発明においては、軟化温度が100～150℃、好ましくは110～140℃のものが好適に用いられる。ここで、軟化温度が100℃以上であれば、上記した環状オレフィン系樹脂とポリエチレン系樹脂との混合樹脂組成物に混合した際に、シート表面にブリードしたり、ブロッキングを招いたり、シート全体の機械的強度が低下して破れやすくなったりすることがなく、実用的に好ましい。一方、150℃以下であれば、ポリオレフィン系樹脂との相溶性が良好に維持され、経時的にフィルム表面にブリードしたり、ブロッキングや透明性の低下を招いたりすることがなく、好ましい。

【0055】

表裏層及び／又は中間層に添加する炭化水素樹脂類の混合量は、添加する各層の樹脂組成物中に、2～25質量%であることが好ましい。ここで、炭化水素樹脂類の混合量が2質量%以上であれば、フィルム表面の光沢度や収縮特性の向上効果が顕著であり好ましい。一方、25質量%以下であれば、経時的に表面にブリードしたり、フィルム同士がブロッキングしやすくなったり、耐衝撃性が低下したりするなどの問題が発生し難く好ましい。これらのことから、表裏層及び／又は中間層に添加する炭化水素樹脂類の混合量は、添加する各層の樹脂組成物中に、5～15質量%であることがより好ましい。

【0056】

本発明に用いられる表裏層及び／又は中間層の樹脂組成物には、上述した成分の他、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、成形加工性、生産性および熱収縮性フィルムの諸物性を改良・調整する目的などのために、フィルムの耳などのトリミングロス等から発生するリサイクル樹脂（通常は、中間層に添加する）やポリオレフィン系エラストマーおよびポリオレフィン系樹脂以外、例えば、スチレン系エラストマーなどの樹脂やシリカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、難燃剤、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、溶融粘度改良剤、架橋剤、滑剤、核剤、可塑剤（液状ポリブテンなど）、老化防止剤等の添加剤を適宜添加してもかまわない。

【0057】

上述したように、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、表裏層と中間層とを有する少なくとも3層構成のものであれば特に限定されるものではない。例えば、上記したポリエチレン系樹脂（A）からなる層（L層）をさらに積層し、表面層／L層／中間層／L層／裏面層、あるいは、表面層／中間層／L層／中間層／裏面層からなる5層構成などもフィルムの低比重化や低温特性のさらなる改良のために好ましい構成として例示

することができる。

表面層と中間層が直接積層する構成においては、表面層及び中間層のいずれの層も主成分が環状オレフィンであるため、両層間の接着適用性（相溶性）が特に好ましく、フィルムの透明性及び接着強度が特に好ましいものとなる。

【0058】

ここでは表裏層と中間層からなる3層構成のフィルムについて説明する。

各層の厚み比は、上述した効果および作用を考慮して設定すればよく、特に限定されるものではないが、本発明においては、表面層／中間層／裏面層の厚み比を1／3／1～1／12／1、より好ましくは1／4／1～1／10／1にすることが好ましい。ここで、中間層の厚み比率が1／3／1以上であれば、腰（常温での剛性）や透明性に劣るフィルムとなり難く、一方、1／12／1以下であれば、フィルム全体の比重を1.00未満とすることが容易で好ましい。

【0059】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの透明性は、通常、全ヘーズで10％以下であることが好ましく、より好ましくは7％以下、さらに好ましくは5％以下である。ここで、全ヘーズが10％以下であれば、クリアーなディスプレイ効果が得ることができ好ましい。

【0060】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの腰（常温での剛性）は、貯蔵弾性率（ E' ）で1000MPa以上であることが好ましく、より好ましくは、1300MPa以上、特に好ましくは1500MPa以上である。また、通常使用される熱収縮性フィルムの貯蔵弾性率（ E' ）の上限値は、2500MPa程度である。ここで、貯蔵弾性率が1000MPa以上であれば、フィルム全体としての腰（常温での剛性）が強く、特に、フィルムの厚みを薄くしていった場合でも、ペットボトルなどの容器に製袋したフィルムをラベリングマシン等で被せる際に、斜めに被ったり、フィルムの腰折れなどで歩留まりが低下し易くなるなどの問題点が発生し難く好ましい。

【0061】

なお、本発明において使用する貯蔵弾性率（ E' ）は、次のようにして求めた値である。すなわち、粘弾性スペクトロメーターDVA-200（アイティ計測（株）製）を用い、振動周波数10Hz、ひずみ0.1％、昇温速度3℃／分で測定し、得られたデータから25℃における貯蔵弾性率（ E' ）の値を求めた。

【0062】

次に、本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、80℃温水中10秒浸漬したときの熱収縮率が少なくとも一方向において20％以上であることが重要である。

【0063】

これは、ペットボトルの収縮ラベル用途等の比較的短時間（数秒～十数秒程度）での収縮加工工程への適応性を判断する指標となる。例えばペットボトルの収縮ラベル用途に適用される熱収縮性フィルムに要求される必要収縮率はその形状によって様々であるが一般に20～70％程度である。

【0064】

また、現在ペットボトルのラベル装着用途に工業的に最も多く用いられている収縮加工機としては、収縮加工を行う加熱媒体として水蒸気を用いる蒸気シュリンカーと一般に呼ばれているものである。さらに熱収縮性フィルムは被覆対象物への熱の影響などの点からできるだけ低い温度で十分熱収縮することが必要である。このような工業生産性も考慮して、上記条件における熱収縮率が20％以上のフィルムであれば、収縮加工時間内に十分に被覆対象物に密着することができて好ましい。これらのことから、80℃温水中10秒浸漬したときの熱収縮率が少なくとも一方向、通常、主収縮方向において30～70％、特に40～70％であることがより好ましい。

【0065】

また、ペットボトルの収縮ラベル用途においては、主収縮方向と直交する方向の80℃

温水中 10 秒浸漬したときの熱収縮率が 10 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 7 % 以下である。ここで、主収縮方向と直交する方向の熱収縮率が 10 % 以下のフィルムであれば、収縮後の主収縮方向と直交する方向の寸法自体が短くなったり、収縮後の印刷柄や文字のゆがみ等が生じやすかったり、角型ボトルの場合においては縦ひけ等のトラブルが発生し難く好ましい。

【0066】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの自然収縮率はできるだけ小さいほうが望ましいが、一般的に熱収縮性フィルムの自然収縮率が、例えば、30℃、30日程度の条件下で 2.0 % 未満であれば実用上問題を生じにくい。より好ましくは 1.5 % 未満である。

【0067】

次に本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの製造方法について説明するが、従来公知の方法で行うことができ、特に限定されるものではない。

フィルムの形態としては平面状、チューブ状の何れであってもよいが、生産性（原反フィルムの幅方向に製品として数丁取りが可能）や内面に印刷が可能という点などから平面状がより好ましい。

【0068】

平面状の場合の製造方法としては、例えば、複数の押出機を用いて樹脂を溶融し、Tダイから共押出し、チルドロールで冷却固化し、縦方向にロール延伸、横方向にテンター延伸をし、その後、アニール、冷却、必要に応じて、コロナ放電処理等の工程により 1 軸または 2 軸方向に延伸されたフィルムを製造方法が例示できる。また、チューブラー法により製造したフィルムを切り開いて平面状とする方法も適用できる。ここで、押出成形温度は、混合樹脂組成物の流動特性や製膜性等によって適宜調整されるが、概ね 260℃ 以下、好ましくは 200℃～250℃の範囲が好適である。また、環状オレフィン系樹脂は、押出時のせん断などによりフィッシュアイなどのブツが発生しやすいため、飢餓フィード押出や滑剤などを添着させて押出するなどの方法を用いることが好ましい。

【0069】

延伸温度は、用いる樹脂組成物のガラス転移温度や熱収縮性フィルムに要求される特性によって変える必要があるが、概ね 60～130℃、好ましくは 70～110℃の範囲で制御される。また、延伸倍率は、用いる樹脂組成物の特性、延伸手段、延伸温度、目的の製品形態等に応じて、主収縮方向には 1.5～10 倍、好ましくは 3～7 倍の範囲で 1 軸または 2 軸方向に適宜決定される。また、横方向に 1 軸延伸の場合でもフィルムの機械物性改良等の目的で縦方向に 1.05～1.8 倍程度の弱延伸を付与することも効果的である。次いで、延伸したフィルムは、必要に応じて、自然収縮率の低減や熱収縮特性の改良等を目的として、50～100℃程度の温度で熱処理や弛緩処理を行った後、分子配向が緩和しない時間内に速やかに冷却され、熱収縮性フィルムとなる。

【0070】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、通常 5～100 μm 、好ましくは、20～80 μm の厚さである。ここで、厚さが 5 μm 以上であれば、フィルムのハンドリング性が良好であり、一方、100 μm 以下であれば透明性や収縮加工性に優れ、経済的にも好ましい。また、必要に応じて、コロナ処理、印刷、コーティング、蒸着等の表面処理や表面加工、さらには、各種溶剤や熱シールによる製袋加工やミシン目加工などを施すことができる。

【0071】

本発明の熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、再生添加性、耐破断性等の機械的強度等に優れているため、その用途が特に制限されるものではないが、ペットボトル（300ミリリットル～2リットル程度の丸型、角型ボトル）の収縮ラベル用途、各種食品や物品の収縮包装、収縮結束包装用途、各種容器のキャップシール用途、各種食品や物品の収縮チューブなどに好適に用いることができる。

【実施例】

【0072】

以下に実施例でさらに詳しく説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、本明細書中表示されるフィルムについての種々の測定値および評価は次のようにして行った。ここで、フィルムの押出機からの流れ方向を縦方向、その直交方向を横方向とよぶ。

【0073】

(1) ガラス転移温度 (T_g)

試料を縦4 mm、横60 mmに切り出し、粘弾性スペクトロメーターDVA-200 (アイティ計測 (株) 製) を用い、振動周波数10 Hz、ひずみ0.1%、昇温速度3℃/分、チャック間25 mmで横方向について、-50~150℃まで測定し、得られたデータから損失弾性率 (E'') のピーク値を求め、その時の温度をガラス転移温度 (T_g) とした。

【0074】

(2) 結晶融解ピーク温度 (T_m)

パーキンエルマー (株) 製DSC-7を用いて、試料10 mgをJIS K7121に準じて、加熱速度を10℃/分で-40℃から200℃まで昇温し、200℃で1分間保持した後、冷却速度10℃/分で-40℃まで降温し、-40℃で1分間保持した後、加熱速度10℃/分で再昇温した時のサーモグラムから結晶融解ピーク温度 (T_m) を求めた。

【0075】

(3) ヘーズ (曇価)

JIS K7105に準じて、全ヘーズを測定した。

【0076】

(4) 比重

JIS K7112に準じて測定した。

【0077】

(5) 貯蔵弾性率 (E')

試料を縦4 mm、横60 mmに切り出し、粘弾性スペクトロメーターDVA-200 (アイティ計測 (株) 製) を用い、振動周波数10 Hz、ひずみ0.1%、昇温速度3℃/分、チャック間25 mmで縦方向について、-50~150℃まで測定し、得られたデータから25℃における貯蔵弾性率 (E') の値を求めた。

【0078】

(6) 引張破断伸び

JIS K7127に準じて、温度23℃、試験速度200 mm/分の条件で試料の縦方向について測定した。

【0079】

(7) 自然収縮率

得られた熱収縮性フィルムから縦方向100 mm×横方向1000 mmの大きさの試料を切り取り、30℃の雰囲気恒温槽に30日間放置し、主収縮方向 (横方向) について、収縮前の原寸に対する収縮量を測定し、その比率を%値で求めた。

【0080】

(8) 熱収縮率

得られた熱収縮性フィルムから縦方向100 mm×横方向100 mmの大きさの試料を切り取り、80℃の温水バスに10秒間浸漬し、主収縮方向 (横方向) の収縮量を測定し、収縮前の原寸に対する収縮量の比率を%値で求めた。

【0081】

(9) 耐指紋白化性

得られた熱収縮性フィルムから縦方向100 mm×横方向100 mmの大きさの試料を切り取り、指紋 (手の脂) をフィルム表面に付着させ、80℃の温水バスに10秒間浸漬

させた後、指紋付着部の状態を目視にて評価し、下記の基準で表示した。

(○)：指紋付着部に白化やクラックが目立たないもの

(×)：指紋付着部に白化やクラックが目立つもの

【0082】

(10) 収縮仕上がり性

縦横10mm間隔の格子目を印刷したフィルムを縦方向100mm×横方向298mmの大きさに切り取り、横方向の両端を10mm重ねて溶剤シールし円筒状にした。この円筒状フィルムを、内容量1.5リットル丸型のペットボトルに装着し、蒸気加熱方式の長さ3mの収縮トンネル中を回転させずに、10秒間で通過させた。吹き出し蒸気温度は99℃、トンネル内雰囲気温度は90～94℃であった。フィルムを被覆後、下記の基準で収縮仕上がり性を評価した。

(○)：収縮が十分であり、シワ入り、アバタはなく、格子目の歪みも実用上問題なく、かつフィルムの密着性も良好なもの

(×)：明らかに収縮不足部分があり、シワ入り、アバタ、格子目の歪みが目立つもの

【0083】

(実施例1)

表1に示すように、環状オレフィン系樹脂として、エチレン-ノルボルネンランダム共重合体(Ticona社製、商品名：Topas9506、Tg：71℃、MFR：1.3g/10min)(以下、「環状PO1」と略称する)70質量%とポリエチレン系樹脂(A)として、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(宇部興産(株)製、商品名：UMERIT0540F、密度：0.904g/cm³、Tm：111℃、MFR：4.0g/10min)(以下、「PE1」と略称する)30質量%との混合樹脂組成物100質量部に、酸化防止剤(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名：イルガノックス1010)0.1質量部を添加した樹脂組成物を表裏層とし、環状オレフィン系樹脂として、環状オレフィン開環(共)重合体(日本ゼオン(株)製、商品名：ZEONOR750R、Tg：75℃、MFR：1.1g/10min)(以下、「環状PO2」と略称する)100質量%である樹脂組成物を中間層として、それぞれ別個の単軸押出機に投入し、設定温度240℃で熔融混合後、各層の厚みが表面層/中間層/裏面層=1/8/1となるよう3層ダイスより共押出し、50℃のキャストロールで引き取り、冷却固化させて幅300mm、厚さ200μmの未延伸積層シートを得た。次いで、テンター延伸設備内にて、予熱温度110℃、延伸温度84℃で横一軸方向に4.0倍延伸した後、冷風で急冷して、厚さ50μmの熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。このフィルムを評価した結果を表1に示す。また、評価項目の全てに対して問題がなかったフィルムを(○)、1つでも問題があったフィルムを(×)として総合評価した。

【0084】

(実施例2)

表1に示すように、環状PO1を70質量%とPE1を30質量%との混合樹脂組成物を表裏層とし、環状オレフィン系樹脂として、環状PO1を70質量%とポリエチレン系樹脂(B)として、高密度ポリエチレン樹脂(三井化学(株)製、商品名：ハイゼックスHZ2200J、密度：0.964g/cm³、Tm：136℃、MFR：5.2g/10min)(以下、「PE2」と略称する)30質量%との混合樹脂組成物を中間層とした以外は、実施例1と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。このフィルムを評価した結果を表1に示す。

【0085】

(実施例3)

表1に示すように、実施例1において、中間層の環状PO2からなる樹脂組成物に代えて、環状PO1を54質量%とPE2を36質量%、および炭化水素樹脂類として、水添石油樹脂(荒川化学(株)製、商品名：アルコンP125、軟化温度：125℃)(以下、「石油樹脂」と略称する)10質量%からなる混合樹脂組成物を用いた以外は、実施例1と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。このフィルムを評価した結果

を表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

(比較例 1)

表 1 に示すように、実施例 2 において、表裏層に用いた環状 P O 1 と P E 1 からなる混合樹脂組成物とその質量比を環状 P O 1 を 1 0 0 質量%に変更した以外は、実施例 1 と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。このフィルムを評価した結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 7 】

(比較例 2)

表 1 に示すように、実施例 2 において、表裏層に用いた環状 P O 1 と P E 1 からなる混合樹脂組成物の質量比を環状 P O 1 を 4 0 質量%、P E 1 を 6 0 質量%に変更した以外は、実施例 1 と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。このフィルムを評価した結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 8 】

(比較例 3)

表 1 に示すように、実施例 2 において、中間層に用いた環状 P O 1 と P E 2 からなる混合樹脂組成物とその質量比を P E 1 を 1 0 0 質量%に変更した以外は、実施例 1 と同様に熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得た。このフィルムを評価した結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 9 】

(比較例 4)

表 1 に示すように、実施例 2 において、中間層に用いた環状 P O 1 と P E 2 からなる混合樹脂組成物とその質量比を環状 P O 1 を 3 0 質量%、P E 2 を 7 0 質量%に変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。しかしながら、フィルム破断のため延伸が出来なかった。

【 0 0 9 0 】

【表 1】

		実施例			比較例			
		1	2	3	1	2	3	4
表裏層 (質量%)	環状 P O 1	70	70	70	100	40	70	70
	P E 1	30	30	30		60	30	30
	P E 2							
中間層 (質量%)	環状 P O 1		70	54	70	70		30
	環状 P O 2	100						
	P E 1						100	
	P E 2		30	36	30	30		70
	石油樹脂			10				
【評価結果】								
ヘーズ (%)		3.8	4.3	3.9	2.5	15.2	4.1	延伸不可
比重 (—)		1.00	0.98	0.98	0.99	0.98	0.92	
貯蔵弾性率 (E') (MPa)		1690	1905	1924	2027	1780	334	
引張破断伸び (%)		178	243	212	180	261	746	
自然収縮率 (%)		1.0	1.3	1.4	0.9	2.1	8.7	
熱収縮率 (%)		59.6	57.2	57.8	58.3	52.4	12.4	
耐指紋白化性		○	○	○	×	○	○	
収縮仕上がり性		○	○	○	○	○	×	x
総合評価		○	○	○	×	×	×	

【 0 0 9 1 】

表 1 より、本発明で規定する熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムは、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮に優れていることがわかる（実施例 1）。また、中間層の樹脂組成物を環状オレフィン系樹脂とポリエチレ

ン系樹脂（Ｂ）との混合樹脂組成物にした場合には、フィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮に優れるとともに、フィルム全体の低比重化も達成されていることがわかる（実施例２、３）。これに対して、表裏層の樹脂組成物に関して、ポリエチレン系樹脂（Ａ）を混合しない場合には、耐指紋白化性に劣ることがわかる（比較例１）。また、ポリエチレン系樹脂（Ａ）を本発明で規定する範囲外の割合で多量に混合した場合には、透明性に劣ることがわかる（比較例２）。次に、中間層の樹脂組成物に関して、環状オレフィン系樹脂を用いず、ポリエチレン系樹脂（Ａ）のみを用いた場合には、フィルムの低比重化は良好なものの、フィルムの腰（常温での剛性）、収縮仕上がり性、自然収縮などに劣ることがわかる（比較例３）。また、ポリエチレン系樹脂（Ｂ）を本発明で規定する範囲外の割合で多量に混合した場合には、低温での延伸が困難になることがわかる（比較例４）。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

ペットボトルのラベル用途などに好適に用いられるフィルムの腰（常温での剛性）、耐指紋白化性、収縮仕上がり性、透明性、自然収縮、再生添加性に優れた熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルムを得る。

【解決手段】

環状オレフィン系樹脂 90～50 質量%とポリエチレン系樹脂（A）10～50 質量%との混合樹脂組成物からなる表裏層と環状オレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる中間層とを有する積層フィルムであって、80℃温水中10秒浸漬したときの熱収縮率が少なくとも一方向において20%以上であることを特徴とする熱収縮性ポリオレフィン系積層フィルム。

【選択図】 なし

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 160201
【提出日】 平成16年 8月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】

【出願番号】 特願2004-103294

【補正をする者】

【識別番号】 000006172

【氏名又は名称】 三菱樹脂株式会社

【代表者】 神尾 章

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 1 3】

【特許文献1】 特開 2 0 0 0－2 0 2 9 5 1 号公報

【特許文献2】 特開 2 0 0 1－3 1 5 2 6 0 号公報

【特許文献3】 特開 2 0 0 2－2 3 4 1 1 5 号公報

【手続補正2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 4 3】

次に、本発明に用いられるポリエチレン系樹脂（B）について説明する。ポリエチレン系樹脂（B）としては、示差走査熱量計（DSC）にて測定される結晶融解ピーク温度（Tm）が125℃を超えて140℃以下、好ましくは130～140℃の高密度ポリエチレン系樹脂（HDPE）が好適に用いられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 4 4】

ここで、結晶融解ピーク温度（Tm）が125℃を超えれば、腰（常温での剛性）の強いフィルムとすることができ、しかも環状オレフィン系樹脂との屈折率差が小さく内部ヘーズが小さくなるため透明性も良好に維持できる点で好ましい。一方、140℃以下であれば、低温での延伸性を良好に維持することができ実用温度域（70～90℃程度）の熱収縮率を十分に得ることが出来る点で好ましい。

出願人履歴

0 0 0 0 0 6 1 7 2

19900806

新規登録

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

三菱樹脂株式会社